

Docket No. 215472US0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Klaus SCHULTES, et al.

SERIAL NO: New Application

FILED: Herewith

FOR: PROCESS FOR PREPARING BEAD POLYMERS WITH AN AVERAGE PARTICLE SIZE IN THE RANGE FROM 1 TO 40 μ M, MOULDING COMPOSITIONS COMPRISING BEAD POLYMER, AND MOULDINGS AND PAMA PLASTISOLS

11036 U.S. PTO
10/029289
12/28/01

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
GERMANY	100 65 501.7	December 28, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

John K. Pike, Ph.D.

Registration No. 41,253



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)



j1036 U.S. PTO
10/029289
12/28/01

#2

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 65 501.7

Anmeldetag: 28. Dezember 2000

Anmelder/Inhaber: Röhm GmbH & Co KG,
Darmstadt/DE

Erstanmelder: RÖHM GMBH Chemische Fabrik,
Darmstadt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Perlpolymerisaten
mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von
1 bis 40 µm sowie Perlpolymerisat aufweisende
Formmassen, Formkörper und PAMA-Plastisole

IPC: C 08 F, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Juni 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

r 504

27. Dezember 2000

mai/js

tb000054.rtf

RÖHM GMBH
Chemische Fabrik
Kirschenallee

D-64293 Darmstadt

Verfahren zur Herstellung von Perlpolymerisaten mit einer mittleren Teilchengröße im
Bereich von 1 bis 40 μm sowie Perlpolymerisat aufweisende Formmassen, Formkörper und
PAMA-Plastisole

Verfahren zur Herstellung von Perlpolymerisaten mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 1 bis 40 μm sowie Perlpolymerisat aufweisende Formmassen, Formkörper und PAMA-Plastisole

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Perlpolymerisaten mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 1 bis 40 μm , bei dem man eine polymerisierbare Zusammensetzung in wäßriger Phase
10 dispergiert und polymerisiert. Des weiteren sind Formmassen, Formkörper sowie PAMA-Plastisole Gegenstand der vorliegenden Erfindung, die die erfindungsgemäß hergestellten Perlpolymerisate aufweisen.

Für verschiedene Anwendungen werden Perlpolymerisate
15 benötigt, deren Teilchendurchmesser in der Größenordnung zwischen 1-40 μm mit einer relativ engen Teilchengrößenverteilung liegen. Diese Perlen können u.a. als Zusätze für PMMA-Formmassen und für PAMA Plastisole verwendet werden.

20

Insbesondere die lichtstreuenden Formmassen sind als Anwendungsfeld anzusehen. Hier werden Standardformmassen mit sogenannten Streuperlen, welche vernetzt sind und einen anderen Brechungsindex als die
25 Matrix besitzen, abgemischt. Zur Zeit werden in diesen Formmassen Streuteilchen auf PMMA-Basis mit einer Teilchengröße von weit über 40 μm verwendet. Der Vorteil dieser Streuteilchen liegt in der hohen Vorwärtsstreuung der Formkörper nach der Einarbeitung
30 der Streuteilchen in die Formmassen. Hierdurch wird bei einer hohen Streuung eine im Vergleich zu klassischen Trübungsmitteln wie z.B. BaSO_4 oder TiO_2 wesentlich höhere Lichtausbeute erzielt, da der Verlust

durch Rückwärtsstreuung geringer ist. Diese bevorzugte Vorwärtsstreuung kann durch Messung der Transmission in der Kombination mit dem Energiehalbwertswinkel von Formkörpern, die Streuperlen enthalten, bestimmt
5 werden.

Je kleiner die Teilchengröße der Streuperlen ist, desto höher ist der Streueffekt. Durch Verwendung kleinerer Perlen kann daher deren Menge verringert werden. Dies
10 spart Kosten und schont die Ressourcen. Des weiteren zeigen die mit den kleineren Perlpolymerisaten ausgestatteten Formmassen hervorragende mechanische Eigenschaften, da die verminderte Menge an Streuperlen diese Eigenschaften weniger stark beeinflusst. Werden
15 Streuperlen mit einem Durchmesser kleiner als 5 μm eingesetzt, nimmt der Gelbeindruck der so hergestellten Formmassen deutlich zu.

Darüber hinaus können die oben beschriebenen Perlen für
20 mattiert ausgestattete Formmassen verwendet werden. Hier werden die vernetzten Perlen mit Standardformmassen abgemischt. Werden diese Formmassen extrudiert, erhält man Gegenstände mit einer samtartigen Oberfläche. Vorteilhaft an matten Oberflächen ist
25 insbesondere, daß man Fingerabdrücke und Schmutz im Vergleich zu glänzenden Oberflächen kaum wahrnimmt. Bei dieser Anwendung ist entscheidend, daß die Teilchengrößenverteilung der Perlen eng ist. Je kleiner die Teilchen an sich sind, um feiner wird der
30 Oberflächeneindruck.

Durch einen speziellen Versuch, bei dem eine Lichtstreuteilchen aufweisende PMMA-Gußplatte von der Seite ausgeleuchtet wird, zeigt sich, daß optimale

Teilchen eine Größe im Bereich von 5-20 μm haben, wobei die Größenverteilung möglichst eng sein sollte.

Des weiteren können die obenerwähnten Perlen in
5 Polyalkyl(meth)acrylat(PAMA)-Plastisole eingearbeitet
werden. Hier werden die nicht oder sehr gering
vernetzten Polymerteilchen, bei denen es sich im
allgemeinen um sprühgetrocknete Emulsionspolymerisate
und/oder Perlen handelt, in einen Weichmacher gemischt.
10 Hierdurch werden sogenannte Plastisolpasten erhalten.
Diese Pasten werden anschließend appliziert und
erhitzt, wobei sich die Perlen im Weichmacher auflösen,
so daß beim Abkühlen ein sogenannter Plastisolfilm
entsteht. Neben anderen Parametern ist für die
15 Plastisolzusammensetzung die Pastenstabilität von
entscheidender Bedeutung, da auch vor der Erwärmung der
Paste die sogenannte Gelierung auftritt. Um die
Pastenstabilität zu erhöhen, werden zur Zeit in
Kombination mit den üblichen, sprühgetrockneten
20 Emulsionspolymerisaten PMMA-Perlen mit einem
Teilchendurchmesser von ca. 40 μm in die Pasten
eingearbeitet. Diese Perlen haben den Nachteil, daß sie
während der kurzen Erhitzungsphase nicht vollständig
gelieren. Hierdurch werden inhomogene Plastisolfilme
25 erhalten. Abhilfe kann zur Zeit nur durch eine
verlängerte Erhitzungsphase oder durch eine geringe
Perlenkonzentration in der Paste erreicht werden.

Durch die Verringerung der Teilchengröße auf Werte im
30 Bereich von 1 - 40 μm bei gleichzeitig enger Verteilung
der Perlen, kann eine größere Anzahl an Perlen in die
Paste eingearbeitet werden. Hierdurch wird auch die
Pastenstabilität verbessert.

Polymerteilchen in der Größenordnung zwischen 1 - 10 μm lassen sich über eine Fällungspolymerisation, bei der große Mengen an organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden, gut realisieren. Allerdings sind die

5 verwendeten Lösungsmittel sicherheitstechnisch und abfalltechnisch nicht einfach zu handhaben. Auch die Aufarbeitung bereitet Probleme. Daher sind so erhaltene Perlen teuer und werden in den oben dargelegten Anwendungsgebieten aus Kostengründen nicht eingesetzt.

10

Kostengünstiger lassen sich Polymerperlen durch konventionelle Suspensionspolymerisation gewinnen. Allerdings sind die so erhaltenen Teilchen im allgemeinen größer als 40 μm und zeigen eine breite
15 Verteilung.

Beispielsweise ist aus EP-A-0 443 609 ein Suspensionsverfahren zur Herstellung von Perlpolymerisaten bekannt, bei dem man zwei getrennt
20 zugeführte Phasen (Monomere und kontinuierliche Phase) in einer Mischzelle mit hoher Scherenergie vereinigt und danach die Monomere in einem üblichen Reaktionskessel polymerisiert. Es werden verschiedene Hilfsstoffe zur Stabilisierung der Dispersion genannt.
25 Hierzu gehören unter anderem anorganische Stoffe, wie Calciumphosphat, und organische Verbindungen, wie Cellulosederivate oder Polyvinylalkohol. Die Verwendung von Aluminiumverbindungen wird in EP-A-0 443 609 nicht beschrieben.

30

In den Beispielen wird dargelegt, daß Teilchengrößen im Bereich von 5 bis 10 μm erhalten werden. Allerdings bestand die Monomerenmischung zu 80 Gew.-% aus Styrol. Wiederholt man diese Versuche unter Verwendung von
35 Mischungen, die mehr als 50 Gew.-% acrylische Monomere

aufweisen, so tritt eine starke Vergrößerung der Teilchen auf. Bei Verwendung von bekannten organischen Stabilisatoren werden zwar kleine Teilchen erhalten. Verarbeitet man diese Teilchen in Formmassen tritt eine
5 starke Gelbfärbung auf, die zu einer vermehrten Rückstrahlung, also zu einer geringeren Lichtausbeute führt.

In Anbetracht des hierin angegebenen und diskutierten
10 Standes der Technik war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Perlpolymerisaten anzugeben, bei dem man Teilchen mit einer mittleren Größe im Bereich von 1 bis 40 μm , die bei Einarbeitung in Formmassen eine geringe
15 Gelbfärbung zeigen, erhält, ohne daß man ein organisches Lösungsmittel in großen Mengen verwendet, das nach der Polymerisation abgetrennt werden muß und das mit den oben genannten Nachteilen verbunden ist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein
20 Verfahren anzugeben, das mit kommerziell erhältlichen Anlagen durchgeführt werden kann.

Des weiteren lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das ohne größeres
25 Sicherheitsrisiko verwirklicht werden kann. Insbesondere die Freisetzung von umweltschädlichen Stoffen oder deren Handhabung sollte vermieden werden.

Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden
30 Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, das kostengünstig ausgeführt werden kann.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren der vorgenannten Art anzugeben,
35 bei dem die erhaltene Suspension durch Filtration,

insbesondere unter Druck bzw. Vakuum, aufgearbeitet werden kann.

Des weiteren sollten Formmassen, PAMA-Plastisole und
5 Formkörper mit hervorragenden Eigenschaften zur
Verfügung gestellt werden, die kostengünstig
herstellbar sind.

Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere, die zwar
10 nicht wörtlich genannt werden, sich aber aus den hierin
diskutierten Zusammenhängen wie selbstverständlich
ableiten lassen oder sich aus diesen zwangsläufig
ergeben, durch die in Anspruch 1 beschriebenen
Maßnahmen. Zweckmäßige Abwandlungen des
15 erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf
Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz
gestellt.

Bezüglich der PAMA-Plastisole liefert der Gegenstand
des Anspruchs 9 eine Lösung der der Erfindung
20 zugrundeliegenden Aufgabe.

Die Aufgabe in bezug auf die Formmasse wird durch die
in Anspruch 10 beschriebenen Maßnahmen gelöst.

Hinsichtlich der Formkörper bieten die Ansprüche 11 und
12 ein hervorragendes Resultat in bezug auf das
25 zugrundeliegende Problem.

Dadurch, daß man eine polymerisierbare Zusammensetzung,
die mindestens 50 Gew.-% (Meth)acrylate aufweist, in
wäßriger Phase dispergiert und polymerisiert, wobei
man die mit einer Aluminiumverbindung stabilisierte
30 Dispersion bei einer Schergeschwindigkeit $\geq 10^3 \text{ s}^{-1}$
herstellt, gelingt es ein Verfahren zur Herstellung von
hochwertigen Perlpolymerisaten mit einer mittleren

Teilchengröße im Bereich von 1 bis 40 µm zur Verfügung zu stellen, ohne daß man ein organisches Lösungsmittel in großen Mengen verwendet, das nach der Polymerisation abgetrennt werden muß.

5 Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen werden u.a. insbesondere folgende Vorteile erzielt:

➤ Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine Filtration der erhaltenen Perlpolymere.

10 ➤ Das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung kann mit kommerziell erhältlichen Anlagen durchgeführt werden.

15 ➤ Perlpolymerisate können erfindungsgemäß ohne größeres Sicherheitsrisiko erhalten werden, da die Verwendung von organischen Lösungsmitteln nicht oder nur in minimalen Mengen erfolgt. Hierdurch kann insbesondere die Freisetzung von umweltschädlichen Stoffen oder deren Handhabung vermieden werden.

20 ➤ Erfindungsgemäß hergestellte Perlpolymerisate zeigen in Formmassen eingearbeitet und zur Formkörpern geformt einen geringen Gelbwert, eine hohe Transmission und einen großen Energiehalbwertswinkel.

25 Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung herzustellenden Perlpolymerisate weisen eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 1 bis 40 µm, vorzugsweise von 5 bis 20 µm auf. Die Teilchengröße bezieht sich auf den Partikeldurchmesser. Dieser Wert kann
30 beispielsweise durch Laserextinktionsverfahren bestimmt

werden. Hierzu kann ein CIS-Teilchen-Analysator der Fa. L.O.T. GmbH verwendet werden, wobei die Meßmethode zur Bestimmung der Teilchengröße im Benutzerhandbuch enthalten ist. Diese Methode ist bevorzugt. Darüber
5 hinaus kann die Teilchengröße durch Messen und Auszählen der Teilchen auf entsprechenden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen ermittelt werden.

Besondere Ausführungsformen der erfindungsgemäß hergestellten Perlpolymerisate zeigen eine enge
10 Größenverteilung. Besonders bevorzugt ist die Standardabweichung vom gemittelten Partikeldurchmesser $\leq 20\mu\text{m}$ und ganz besonders bevorzugt $\leq 10\mu\text{m}$.

In besonderen Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden sphärische oder kugelförmige
15 Perlpolymerisate hergestellt, die nicht oder nur in geringem Maß koagulieren, aggregieren oder zusammenlagern.

Die zu polymerisierende Zusammensetzung weist mindestens 50 Gew.-% (Meth)acrylat, bezogen auf das
20 Gewicht der Monomeren, auf. Vorzugsweise beträgt der Anteil der (Meth)acrylate mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren. Der Ausdruck polymerisierbare Zusammensetzung bezeichnet ethylenisch
25 ungesättigte Monomere, die einzeln oder als Mischung eingesetzt werden können.

Der Ausdruck (Meth)acrylate umfaßt Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden. Diese Monomere sind weithin bekannt.

30 Zu diesen gehören unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat,

Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat,
 n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat,
 Pentyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat;
 (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen
 5 ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat,
 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat,
 Vinyl(meth)acrylat;
 Aryl(meth)acrylate, wie Benzyl(meth)acrylat oder
 Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils
 10 unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein
 können;
 Cycloalkyl(meth)acrylate, wie
 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat;
 Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie
 15 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat,
 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat,
 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat,
 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat;
 Glycoldi(meth)acrylate, wie 1,4-Butandiol(meth)acrylat,
 20 (Meth)acrylate von Etheralkoholen, wie
 Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat,
 Vinyloxyethoxyethyl(meth)acrylat;
 Amide und Nitrile der (Meth)acrylsäure, wie
 N-(3-Dimethylaminopropyl)(meth)acrylamid,
 25 N-(Diethylphosphono)(meth)acrylamid,
 1-Methacryloylamido-2-methyl-2-propanol;
 schwefelhaltige Methacrylate, wie
 Ethylsulfinylethyl(meth)acrylat,
 4-Thiocyanatobutyl(meth)acrylat,
 30 Ethylsulfonylethyl(meth)acrylat,
 Thiocyanatomethyl(meth)acrylat,
 Methylsulfinylmethyl(meth)acrylat,
 Bis((meth)acryloyloxyethyl)sulfid;
 mehrwertige (Meth)acrylate, wie
 35 Trimethyloylpropantri(meth)acrylat.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere ungesättigte Monomere aufweisen, die mit den zuvor genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Im
 5 allgemeinen werden diese Verbindungen in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt, wobei die Comonomere einzeln oder als Mischung verwendet werden können.

10 Hierzu gehören unter anderem 1-Alkene, wie Hexen-1, Hepten-1; verzweigte Alkene, wie beispielsweise Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethyl-1-propen, 3-Methyl-1-diisobutylen, 4-Methylpenten-1;

Vinylester, wie Vinylacetat;

15 Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie
 20 beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;
 Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin,
 25 Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam,
 30 N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole;

Vinyl- und Isoprenylether;

Maleinsäurederivate, wie beispielsweise

Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid,

Maleinimid, Methylmaleinimid; und

5 Diene, wie beispielsweise Divinylbenzol.

Die Polymerisation wird im allgemeinen mit bekannten

Radikalinitiatoren gestartet. Zu den bevorzugten

Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt

weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-

10 Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen,

wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid,

Dilaurylperoxyd, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat,

Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid,

Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-

15 Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat,

2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan,

tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-

3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid,

1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan,

20 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan,

Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid,

Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat,

Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten

Verbindungen miteinander sowie Mischungen der

25 vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten

Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Diese Verbindungen werden häufig in einer Menge von 0,1

bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.-%,

bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren,

30 eingesetzt.

Das Verhältnis Wasser zu Monomer liegt üblicherweise im

Bereich von 0,4:1 bis 20:1, bevorzugt von 2:1 bis 8:1,

bezogen auf das Gewicht der Komponenten.

Zur Stabilisierung der Dispersion ist die Verwendung von Aluminiumverbindungen, die in Wasser schwer löslich sind, notwendig. Hierzu gehören insbesondere Aluminiumoxid Al_2O_3 und Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$, wobei $\text{Al}(\text{OH})_3$ bevorzugt ist. Von besonderem Interesse ist Aluminiumhydroxid, das durch Fällung hergestellt wird, wobei diese Fällung möglichst kurz vor Bildung der Dispersion erfolgen sollte. In besonderen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Fällung innerhalb von 2 Stunden, vorzugsweise innerhalb von 1 Stunde und ganz besonders bevorzugt innerhalb von 30 Minuten vor Bildung der Dispersion.

Beispielsweise kann $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in Wasser gelöst werden. Diese Lösung kann anschließend mit einer Natriumcarbonat-Lösung versetzt werden bis der pH-Wert im Bereich von 5 bis 5,5 liegt. Durch diese Vorgehensweise wird eine kolloidale Verteilung der Aluminiumverbindung im Wasser erhalten, die besonders bevorzugt ist.

Die Aluminiumverbindung wird vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 200 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 100 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der verwendeten Monomere, eingesetzt. Bei Einsatz geringerer Mengen besteht die Gefahr, daß nur eine instabile Dispersion erhalten wird und eine Phasentrennung, zumindest aber die Bildung von größeren Aggregaten eintritt. Werden größere Mengen verwendet, so besteht die Gefahr, daß eine einheitliche Dispersion nicht erzielt werden kann.

Von besonderem Interesse sind auch Verfahren, in denen neben der Aluminiumverbindung weitere Hilfsmittel zur

Stabilisierung eingesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere oberflächenaktive Stoffe, wie beispielsweise anionische, kationische und neutrale Emulgatoren.

- 5 Anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetallsalze von höheren Fettsäuren mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Palmitin-, Stearin- und Ölsäure, Alkalimetallsalze von Sulfonsäuren mit beispielsweise 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Natriumsalze von Alkyl-
 10 oder Arylalkylsulfonsäuren, Alkalimetallsalze von Halbestern der Phthalsäure, und Alkalimetallsalze von Harzsäuren, wie Abitinsäure.

- Kationische Emulgatoren sind unter anderem Salze langkettiger, insbesondere ungesättigter Amine mit 10
 15 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder quaternäre Ammoniumverbindungen mit längerkettigen Olefin- oder Paraffinresten.

- Neutrale Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Fettalkohole, ethoxylierte Fettsäuren und ethoxylierte
 20 Phenole und Fettsäureester von mehrwertigen Alkoholen wie Pentaerythrit oder Sorbit.

- Die zuvor genannten Emulgatoren werden vorzugsweise im Bereich von 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der
 25 Aluminiumverbindung, eingesetzt.

- Darüber hinaus können der Mischung vor, während oder nach Bildung der Dispersion die üblichen Zusatzstoffe und Hilfsmittel beigefügt werden. Hierzu gehören insbesondere Stoffe, die den Partikeln bestimmte
 30 Eigenschaften verleihen, wie Polymere, Farbstoffe und Pigmente, die gegebenenfalls ferromagnetische Eigenschaften aufweisen. Des weiteren können

Komplexbildner, wie EDTA oder Trilon A, und Verbindungen, welche die Bildung von Kesselbelag verhindern, wie Polyethylenglykol, eingesetzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung erfolgt das
5 Dispergieren bei einer Schergeschwindigkeit $\geq 10^3 \text{ s}^{-1}$.
Vorzugsweise liegt die Schergeschwindigkeit im Bereich
von 10^4 s^{-1} bis 10^5 s^{-1} . Bei Schergeschwindigkeiten $< 10^3 \text{ s}^{-1}$ wird die Teilchengröße des entstehenden
Perlpolymerisats größer als $40 \mu\text{m}$. Die
10 Schergeschwindigkeit kann als Wert definiert werden,
den man erhält, indem man den absoluten Wert der
Geschwindigkeitsdifferenz von zwei Ebenen durch die
Entfernung zwischen den zwei Ebenen dividiert, wobei
sich die zu dispergierende Mischung im Raum zwischen
15 den beiden Ebenen, die einen geringen Abstand von bis
zu 6 mm aufweisen, befindet.

Die Herstellung der Dispersion kann mit jedem hierfür
geeigneten Verfahren erfolgen. Im allgemeinen werden
hierfür Dispergatoren eingesetzt, die dem Fachmann
20 bekannt sind. Hierzu gehören u.a. Dispermat, Fa. VMA-
Getzmann, Reichshof; Ultra-Turrax, Fa. Janke und
Kunkel, Staufen und Druckhomogenisator, Fa. Gaulin,
Lübeck. Des weiteren sind Geräte mit einem Rotor-
Stator-System bekannt, etwa Dispax, Fa. Janke und
25 Kunkel, Staufen; Cavitron- Homogenisatoren, Fa. V.
Hagen & Funke, Sprochhövel; Homogenisatoren der Fa.
Kotthoff, Essen und Homogenisatoren der Fa. Doe
Oliver, Grevenbroich. Üblicherweise werden diese Geräte
bei Drehzahlen von 1000 bis 25000 min^{-1} , bevorzugt 2000
30 bis 25000 min^{-1} betrieben. Des weiteren können die zur
Bildung der Dispersion erforderlichen hohen Scherkräfte
ebenso durch Einwirkung von Ultraschall,
Hindurchpressen der zu dispergieren Mischung unter
hohem Druck durch einen engen Spalt oder durch Düsen

kleinen Durchmessers sowie mit Hilfe von Kolloidmühlen erzielt werden.

Das Dispergieren der Monomere sowie der weiteren Bestandteile der Reaktionsmischung findet im
5 allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 60°C statt, ohne hierauf beschränkt zu sein.

Die Dispergationsdauer kann in einem weiten Bereich in Abhängigkeit vom gewünschten Durchmesser der
10 Monomertröpfchen, von der einzustellenden Größenverteilung und von den Mengenverhältnissen der Mischungsbestandteile liegen. Im allgemeinen kann die Dispersion innerhalb weniger Stunden hergestellt werden.

15 Das Dispergieren erfolgt im allgemeinen vor Beginn der Polymerisation. Allerdings kann, insbesondere zu Beginn der Polymerisation eine hohe Scherkraft auf die Dispersion einwirken, um eine mögliche Bildung von größeren Aggregaten zu vermeiden. Andererseits sollte
20 die Polymerisation bald nach Bildung der Dispersion erfolgen. Überraschend wurde jedoch festgestellt, daß die durch die Aluminiumverbindung stabilisierte Dispersion über einen relativ großen Zeitraum haltbar ist. Diese Eigenschaft erleichtert die Verwendung
25 üblicher Polymerisationsanlagen, da im Gegensatz zu vielen herkömmlichen Verfahren, zu Beginn der Polymerisation keine Einwirkung von Scherkräften erforderlich ist.

Die Polymerisation kann bei Normaldruck, Unter- od.
30 Überdruck durchgeführt werden. Auch die Polymerisationstemperatur ist unkritisch. Je nach verwendetem Initiatorsystem liegt sie im allgemeinen jedoch im Bereich von 0° - 200°C, vorzugsweise 40° -

130°C und besonders bevorzugt 60° - 120°C, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Nach Beendigung der Polymerisation kann die Aluminiumverbindung beispielsweise durch Zugabe von
5 Schwefel- oder Salzsäure in eine wasserlösliche Form überführt werden. Das Perlpolymerisat kann durch Filtration unter Druck vom Wasser abgetrennt werden, ohne daß Probleme auftreten. Werden bekannte organische Verbindungen anstatt der erfindungswesentlichen
10 Aluminiumverbindung zur Stabilisierung der Dispersion eingesetzt, ist eine derartige Filtration aufgrund der rheologischen Eigenschaften der Mischung nicht möglich.

Anwendung finden die erfindungsgemäß erhaltenen Perlpolymerisate in Polyalkyl(meth)acrylat(PAMA)-
15 Plastisolen, die einen weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung darstellen. Diese Plastisole werden durch Einarbeitung der Perlen in bekannte Weichmacher, die unter anderem in EP-A-0 846 726 aufgezählt sind, erhalten.

20 Die PAMA-Plastisolpasten zeichnen sich durch hervorragende Eigenschaften aus. Sie zeigen insbesondere eine hohe Haltbarkeit. Darüber hinaus können sie einfach verarbeitet werden, wobei sie einen homogenen Plastisolfilm bilden. Dieser Plastisolfilm
25 zeigt eine hervorragende Stabilität und Festigkeit.

Darüber hinaus können die gemäß dem Verfahren der vorliegen Erfindung hergestellten Perlpolymerisate zur Herstellung von Kunststoffen für den Dentalbereich eingesetzt werden. Üblicherweise enthalten Perlen, die
30 diesem Bereich eingesetzt werden, keine Vernetzerverkomponenten. Die Herstellung dieser Kunststoffe ist weithin bekannt. Üblicherweise erfolgt diese Herstellung nach dem sogenannten Pulver-

Flüssigkeitsverfahren, auch Chemoplastverfahren genannt, unter Heiß- oder Kaltpolymerisation. Hierbei können die erfindungsgemäß herstellbaren Perlen als Mischung mit anderen PMMA-Perlpolymerisaten als
5 Pulverkomponenten verwendet werden.

Darüber hinaus können die erhaltenen Perlen zur Herstellung poröser Kunststoffformen, wie diese beispielsweise in der Keramikindustrie Verwendung finden, eingesetzt werden. Die Herstellung dieser
10 Kunststoffformen ist an sich bekannt. Hierbei wird die Peroxid enthaltende Pulverkomponente, beispielsweise ein erfindungsgemäß herzustellendes Perlpolymerisat, das auch als Mischung mit anderen Perlpolymerisaten eingesetzt werden kann, unter Einsatz eines
15 Dispergiermittels mit Wasser versetzt. Anschließend wird dieser Dispersion eine Monomermischung zugesetzt, die eine Aminkomponente und einen Emulgator enthält.

Die gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren erhaltenen Perlpolymerisate finden darüber hinaus Verwendung in
20 Formmassen, die ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung sind. Als Matrixpolymere eignen sich alle für diesen Zweck bekannten thermoplastisch verarbeitbaren Polymere. Hierzu gehören unter anderem Polyalkyl(meth)acrylate, wie beispielsweise
25 Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyacrylnitrile, Polystyrole, Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyvinylchloride. Hierbei sind Polyalkyl(meth)acrylate bevorzugt. Diese Polymere können einzeln sowie als Mischung eingesetzt werden. Des weiteren können diese
30 Polymere auch in Form von Copolymeren vorliegen.

Die Formmassen und die Plastisole können übliche Zusatzstoffe aller Art enthalten. Hierzu gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel,

Flammschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe,
 Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe,
 Lichtstabilisatoren und organische
 Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate,
 5 Pigmente, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.

Aus den zuvor beschriebenen Formmassen können durch
 bekannte Verfahren, wie beispielsweise Extrusion
 Formkörper mit matten Oberflächen erhalten werden. Sind
 die Brechungsindizes von Matrixpolymer Perlpolymerisat
 10 unterschiedlich, so können z.B. Abdeckungen für
 Beleuchtungskörper erhalten werden, die diffuses Licht
 abstrahlen.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und
 15 Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne daß die
 Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Beispiel 1

Zur Herstellung des Suspensionspolymerisats wurde ein
 20 Aluminiumhydroxid-Pickering-Stabilisator verwendet, der
 durch Fällung aus Aluminiumsulfat und Sodalösung
 unmittelbar vor Beginn der eigentlichen Polymerisation
 hergestellt wurde. Hierzu wurden zunächst 16 g
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,032 g Komplexbildner (Trilon A) und 0,16 g
 25 Emulgator (Emulgator K 30 erhältlich von der Fa. Bayer
 AG; Natriumsalz eines C_{15} -Paraffinsulfonats) in 0,8 l
 destilliertem Wasser gelöst. Anschließend wurde bei
 einer Temperatur von ca. 40°C eine 1N Natriumcarbonat-
 Lösung zu dem in Wasser gelöstem Aluminiumsulfat unter
 30 Rühren zugegeben, wobei der pH-Wert anschließend im
 Bereich von 5 bis 5,5 lag. Durch diese Vorgehensweise
 wurde eine kolloidale Verteilung des Stabilisators im
 Wasser erzielt.

Nach der Fällung des Stabilisators wurde die wäßrige Phase in ein Becherglas überführt. Hierzu wurden 110g Methylmethacrylat, 80g Benzylmethacrylat und 10g Allylmethacrylat sowie 4g Dilaurylperoxyd und 0,4g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat gegeben. Diese Mischung wurde mittels eines Dispergators (Ultra-Turrax S50N-G45MF, Fa. Janke und Kunkel, Staufen) 15 Minuten bei 7000 U/min dispergiert.

10

Im Anschluß an die Scherung wurde das Reaktionsgemisch in den Reaktor, welcher auf die entsprechende Reaktionstemperatur von 80 °C vorgeheizt wurde, eingefüllt und bei ca. 80°C (Polymerisationstemperatur) 45 Minuten (Polymerisationsdauer) unter Rühren (600 U/min) polymerisiert. Es folgte eine Nachreaktionsphase von 1 Stunde bei ca. 85°C Innentemperatur. Nach Abkühlen auf 45°C wurde der Stabilisator durch Zusatz von 50%iger Schwefelsäure in wasserlösliches Aluminiumsulfat überführt. Zur Aufarbeitung der Perlen wurde die erhaltene Suspension über ein handelsübliches Filtertuch filtriert und im Wärmeschrank 24 Stunden bei 50°C getrocknet.

15

20

25

Die Größenverteilung wurde durch Laserextinktionsverfahren untersucht. Die Teilchen wiesen eine mittlere Größe V_{50} von 7,1 µm und eine Standardabweichung von 2,63 µm auf. Die Perlen hatten eine sphärische Form, wobei keine Fasern festgestellt werden konnten. Koagulation trat nicht auf.

30

Zur weiteren Untersuchung wurde eine PMMA-Standardformmasse (PLEXIGLAS® 7 N erhältlich von Röhm GmbH) mit 6 Gew.-% der in Beispiel 1 hergestellten Lichtstreuperlen modifiziert. Aus dieser Formmasse

35

wurde durch Spritzguß ein Prüfkörper mit den Maßen 60mm x 45mm x 3mm hergestellt, an dem die Transmission (T) gemäß DIN 5036, der Gelbwert (G) gemäß DIN 6167 und der Energiehalbwertswinkel (β) bestimmt wurden.

5

Der Energiehalbwertswinkel (β) wurde mit folgender Apparatur bestimmt:

Das Meßgerät besteht aus einer Grundplatte (1) auf die
10 gemäß Figur 1 folgende Komponenten montiert sind:

- He-Ne-Laser mit Strahl-Absperrblende (2)
- Probenhalter (3) im Focus der
- Kondensorlinse (4) mit Durchmesser 55 mm; $f = 39$ mm
- 15 - Irisblende (5) mit max. Durchmesser 60 mm und
Höhenanschlag (5a),
- Kondensorlinse (6) mit Durchmesser 55 mm; $f = 39$ mm
mit Focus auf der
- Fotodiode (7)

20

Ohne Probe und bei geöffneter Strahl-Absperrblende des He-Ne-Laser (2) fällt der ursprünglich im Durchmesser ca. 1 mm messende Laserstrahl in der angegebenen Reihenfolge mittig durch jede Komponente und zentral
25 auf die Fotodiode (7). Bei einer eingebauten, transparenten und lichtstreuenden Probe wird der transmittierte Anteil des Laserstrahls, abhängig vom Streuvermögen der Probe divergent aufgeweitet. Die Kondensorlinse (4) formt daraus einen aufgeweiteten
30 Parallelstrahl von maximal 55 mm Durchmesser, der ungehindert durch die voll geöffnete Irisblende (5) auf die zweite Kondensorlinse (6) und von dieser auf die Sensorfläche der Photodiode (7) fokussiert wird. Ein Meßgerät zeigt den Diodenstrom an, der dem Lichtstrom
35 proportional ist. Schließt man die Irisblende (5)

langsam, dann eliminiert diese von außen her zunehmend Lichtstrahlen und die angezeigte Stromstärke nimmt ab. Der Blendendurchmesser, bei dem die Hälfte der ursprünglichen Stromstärke angezeigt wird,
 5 charakterisiert den Energiehalbwertswinkel (β).

Die Bestimmungsgleichung hierzu lautet:

$$\beta = \arctan \frac{D}{2f}$$

mit D = Blendendurchmesser bei halber
 10 Stromstärke in mm,
 f = Brennweite der Kondensorlinse = 39 mm.

Die so erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 dargestellt.

15
 Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wurde im wesentlichen wiederholt, außer daß 24 g tri-Calciumphosphat anstatt des frisch
 20 gefällten Aluminiumhydroxids eingesetzt wurden.

Die Größenverteilung des so erhaltenen Perlpolymerisats wurde durch Laserextinktionsverfahren untersucht. Die Teilchen wiesen eine mittlere Größe V_{50} von 56,9 μm und
 25 eine Standardabweichung von 20,8 μm auf.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei
 30 jedoch jeweils die 80fachen Mengen der Bestandteile eingesetzt wurden. Hierdurch mußten einige technisch bedingte Änderungen vorgenommen werden. Der gefällte Pikingstabilisator wurde mit Monomeren, Initiator und Zusatzstoffen im Reaktor vorgelegt und anschließend bei

einer Temperatur von 40 °C mit Hilfe eines Durchflußdispergators (Dispax-Reaktor, Fa. Janke und Kunkel) dispergiert. Hierzu wurde die Mischung 30 Minuten zyklisch durch den Dispergator geführt, wobei
5 die Dispersion innerhalb des Reaktors mit einem konventionellen Rührer bei 150 U/min gerührt wurde.

Nach 30 Minuten wurde die Dispersion auf 80°C erwärmt. Die Polymerisation und Aufarbeitung erfolgte gemäß
10 Beispiel 1.

Die Größenverteilung des so erhaltenen Perlpolymerisats wurde durch Laserextinktionsverfahren untersucht. Die Teilchen wiesen eine mittlere Größe V_{50} von 16,3 µm und
15 eine Standardabweichung von 4,6 µm auf.

Zur weiteren Untersuchung wurde eine PMMA-Standardformmasse (PLEXIGLAS® 7 N erhältlich von Röhm GmbH) mit 6 Gew.-% der in Beispiel 2 hergestellten
20 Lichtstreuuperlen modifiziert. Aus dieser Formmasse wurde durch Spritzguß ein Prüfkörper mit den Maßen 60mm x 45mm x 3mm hergestellt, an dem die in Beispiel 1 beschriebenen Größen bestimmt wurden. Die so erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 dargestellt.

25

Vergleichsbeispiel 2

Das Beispiel 1 wurde im wesentlichen wiederholt, außer
30 daß 3,2 g Mowiol 4088, ein von der Fa. Clariant GmbH erhältlicher organischer Stabilisator, anstatt des frisch gefällten Aluminiumhydroxids eingesetzt wurden.

Die Herstellung der Dispersion und die Polymerisation
35 erfolgte gemäß Beispiel 1. Aufgrund der rheologischen

Eigenschaften der Mischung konnte die Zusammensetzung nicht über eine Druckfiltration aufgearbeitet werden.

Die Größenverteilung des so erhaltenen Perlpolymerisats
5 wurde durch Laserextinktionsverfahren untersucht. Die
Teilchen wiesen eine mittlere Größe V_{50} von $4,56 \mu\text{m}$ und
eine Standardabweichung von $1,41 \mu\text{m}$ auf.

Zur weiteren Untersuchung wurde eine PMMA-
10 Standardformmasse (PLEXIGLAS® 7 N erhältlich von Röhm
GmbH) mit 6 Gew.-% der in Vergleichsbeispiel 2
hergestellten Lichtstreuperlen modifiziert. Aus dieser
Formmasse wurde durch Spritzguß ein Prüfkörper mit den
Maßen $60\text{mm} \times 45\text{mm} \times 3\text{mm}$ hergestellt, an dem die in
15 Beispiel 1 beschriebenen Größen bestimmt wurden. Die so
erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 3

20 Polymere mit einer Zusammensetzung gemäß Beispiel 1
wurden durch ein in DE-A-43 27 464 beschriebenes
Fällungsverfahren in Cyclohexan hergestellt.

Die Teilchen wiesen eine mittlere Größe von $6 \mu\text{m}$ und
25 eine Standardabweichung von $1,41 \mu\text{m}$ auf. Diese Werte
wurden über rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen
bestimmt, wobei einzelne Teilchen gemessen und deren
Zahl bestimmt wurden.

30 Zur weiteren Untersuchung wurde eine PMMA-
Standardformmasse (PLEXIGLAS® 7 N erhältlich von Röhm
GmbH) mit 6 Gew.-% der in Vergleichsbeispiel 3
hergestellten Lichtstreuperlen modifiziert. Aus dieser
Formmasse wurde durch Spritzguß ein Prüfkörper mit den
35 Maßen $60\text{mm} \times 45\text{mm} \times 3\text{mm}$ hergestellt, an dem die in

Beispiel 1 beschriebenen Größen bestimmt wurden. Die so erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

	T [%]	G [%]	β [°]
Beispiel 1	76,3	9,4	22,5
Beispiel 2	91,1	2,9	18,5
Vergleichsbsp. 2	71,9	28,2	-
Vergleichsbsp. 3	77	9,5	23,1

5

Die Prüfergebnisse in Tabelle 1 zeigen, daß die Streuperlen, eincompoundiert in Formmassen und gemäß dem Verfahren der vorliegen Erfindung hergestellt (Beispiel 1 und 2), das Licht ohne großen Energieverlust sehr gut streuen. Des weiteren zeigen diese Formmassen Vorteile gegenüber den Streuperlen, die gemäß Vergleichsbeispiel 2 erhalten wurden. Zwar wird das Licht durch Einsatz des Streumittels stark gestreut, allerdings steigt dabei der Gelbwert G stark an und die Transmission T ist deutlich geringer als bei den Formmassen, die mit Streuperlen gemäß Beispiel 1 oder 2 modifiziert wurden. Eine starke Rückwärtsstreuung ist einem hohen Energieverlust gleichzusetzen. Dies ist auf die Zersetzung des verwendeten organischen Verteilers zurückzuführen. Die optischen Eigenschaften sind bei Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 3 fast identisch. Nachteilig bei Vergleichsbeispiel 3 ist das Herstellungsverfahren der hier eingesetzten Streuperlen. Diese werden über eine Fällungspolymerisation in Cyclohexan hergestellt. Aufgrund der Morphologie der so hergestellten Perlen ist das Trocknungsverfahren aufwendig, wobei das Trocknungsverfahren wegen des organischen Lösungsmittels sicherheitstechnische Probleme bereitet.

10

15

20

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Perlpolymerisaten mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 1 bis 40 μm , bei dem man eine polymerisierbare Zusammensetzung, die mindestens 50 Gew.-% (Meth)acrylate aufweist, in wäßriger Phase dispergiert und polymerisiert, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit einer Aluminiumverbindung stabilisierte Dispersion bei einer Schergeschwindigkeit $\geq 10^3 \text{ s}^{-1}$ herstellt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man $\text{Al}(\text{OH})_3$ zur Stabilisierung einsetzt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das $\text{Al}(\text{OH})_3$ durch Fällung herstellt.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Aluminiumverbindung, bezogen auf das Gewicht der polymerisierbaren Zusammensetzung, im Bereich von 0,5 bis 200 Gew.-% liegt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Aluminiumverbindung, bezogen auf das Gewicht der polymerisierbaren Zusammensetzung, im Bereich von 3 bis 100 Gew.-% liegt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Aluminiumverbindung, bezogen auf das Gewicht der polymerisierbaren Zusammensetzung, im Bereich von 4 bis 20 Gew.-% liegt.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße im Bereich von 5 bis 20 μm liegt.
- 5 8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare Zusammensetzung mindestens 60 Gew.-% (Meth)acrylate aufweist.
- 10 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich einen Emulgator einsetzt.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Emulgators, bezogen auf das Gewicht der Aluminiumverbindung, im Bereich von 0 bis 5 Gew.-% liegt.
- 15 11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Emulgators, bezogen auf das Gewicht der Aluminiumverbindung, im Bereich von 0,3 bis 3 Gew.-% liegt.
- 20 12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach der Polymerisation erhaltene Dispersion filtriert.
- 25 13. PAMA-Plastisole aufweisend Perlpolymerisate hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.
14. Dentalmasse aufweisend Perlpolymerisate hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.
- 30

15. Poröse Kunststoffform aufweisend Perlpolymerisate hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.
- 5 16. Formmasse aufweisend Perlpolymerisate hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.
17. Formkörper mit matter Oberfläche aufweisend Perlpolymerisate hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.

Zusammenfassung

- Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Perlpolymerisaten mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 1 bis 40 μm , bei dem man
- 5 eine polymerisierbare Zusammensetzung, die mindestens 50 Gew.-% (Meth)acrylate aufweist, in wäßriger Phase dispergiert und polymerisiert. Die mit einer Aluminiumverbindung stabilisierte Dispersion wird bei einer Schergeschwindigkeit $\geq 10^3 \text{ s}^{-1}$ hergestellt.
- 10 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Perlpolymerisate eignen sich insbesondere zur Herstellung von Formkörper mit matter Oberfläche. Darüber hinaus können die Perlpolymerisate vorteilhaft in PAMA-Plastisolen, Dentalmassen und zur Herstellung
- 15 von Kunststoffformen, insbesondere für die Keramikindustrie, eingesetzt werden.

Figur 1

